

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320634

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

(51)IntCl<sup>5</sup>

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-132214

(22)出願日 平成4年(1992)5月25日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72)発明者 桑原 真人

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【目的】耐熱性と発光の均一性の良好な有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【構成】少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に、発光材料を含む発光層と正孔輸送材料を含む正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送材料として4, 4'-ビス

(N, N-ジピリジルアミノ)ビフェニルを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子。

1

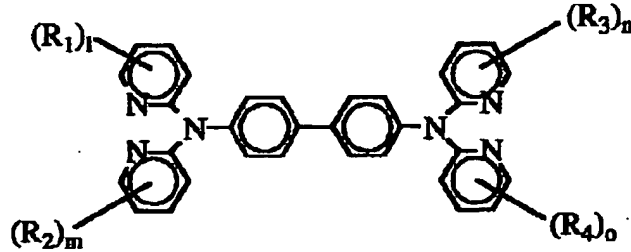
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に、発光材料を含む発光層と正孔輸送材料を含む正孔輸送層、または正孔輸送材料と発光材料を含\*

\*む発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送材料として下記化1

## 【化1】



(ここでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は置換基でそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキルまたはアルコキシ基、炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上の芳香族性複素環化合物基で、同一のピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。またl、m、n、oはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から用いられている無機エレクトロルミネッセンス素子(以下無機EL素子)は、発光させるのに高電圧が必要であった。最近、C. W. Tangらは、有機蛍光色素を発光層とし、電子写真の感光体等に用いられていた有機電荷輸送性化合物とを積層した、二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子(以下有機EL素子)を作製し、低電圧駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた(特開昭59-194393号公報)。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度、加えて、多数の色の発光が容易に得られる、という特長があることから、素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送性化合物について、多くの試みが報告されている(ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(Jpn. J. Appl. Phys.) 27巻、L269(1988))、(ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.) 第65巻、3610頁(1988※

※9))。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】有機正孔輸送材料として、ビフェニルを骨格に持つ芳香族アミノ化合物、例えば4,4'-ビス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下TPD)は、有機EL素子の正孔輸送材料として利用されている。しかしながら、TPDを正孔輸送材料として使用した有機EL素子は寿命が短いという問題がある。これは素子の発熱により、有機層の構造変化が生じ、劣化するため言われている。したがって、熱的に安定な有機層を構成する正孔輸送材料が求められていた。

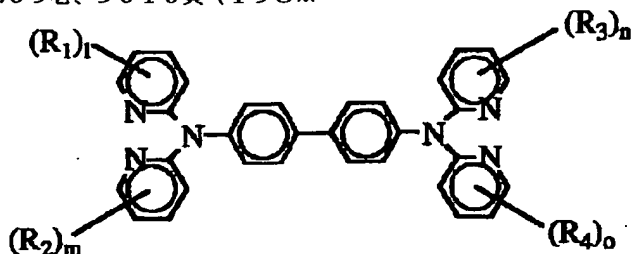
【0004】本発明の目的は、耐熱性の向上した有機EL素子を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、有機EL素子の耐熱性向上を鋭意検討してきた。その結果、正孔輸送材料として、ビフェニルを骨格に持つ、芳香族アミノ化合物のなかで、4,4'-ビス(N,N-ジピリジルアミノ)ビフェニル及びその誘導体化合物を用いることにより、均一な有機膜を形成し、有機EL素子の熱的安定性が改良されることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に、発光材料を含む発光層と正孔輸送材料を含む正孔輸送層、または正孔輸送材料と発光材料を含む発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該正孔輸送材料として下記化2

## 【0006】

## 【化2】



(ここでR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は置換基でそれぞれ独立に炭素数1~12のアルキルまたはアルコキシ基、炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ原子を含有する芳香族性複素環化合物基で、同一のピリジン環に複数の置換基があるときにはそれらは同一であっても異なってもよい。またl、m、n、oはそれぞれ独立に0~4の整数を示す。)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0007】以下、本発明によるEL素子について詳細に説明する。本発明に用いられる、正孔輸送材料は上記化2で表される化合物である。ここで、置換基R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>はそれぞれ異なる基であることも可能であるが、合成の容易さより、2つ以上の基が同一であることが好ましい。

【0008】炭素数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシルなどであり、メチル、エチルが好ましい。また炭素数1~12のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシなどであり、メトキシ、エトキシが好ましい。炭素数が6以上(好ましくは6~14)の芳香族炭化水素基としてはフェニル、5-アルコキシフェニル基、4-アルコキシフェニル基、5-アルキルフェニル基、4-アルキルフェニル基、1-ナフタレン基、2-ナフタレン基が例示される。ここで4-位または5-位のアルキルまたはアルコキシ置換基は前記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>で定義したアルキルまたはアルコキシ基が例示され、特にメチル、エチルが好ましい。炭素数が4以上(好ましくは4~12)の芳香族性複素環化合物基としてはチオフェン-2-イル、ピリジン-2-イル基、ピリジン-3-イル基、ピリジン-4-イル基が例示される。

【0009】具体的な化合物として、4, 4'-ビス(N, N-ジピリジルアミノ)ビフェニル、4, 4'-ビス(N-(3-メチルピリジル)-N-ピリジルアミノ)ビフェニル、4, 4'-ビス(N-(3-メトキシピリジル)-N-ピリジルアミノ)ビフェニル、4, 4'-ビス(N, N-ジ(3-メチルピリジル)アミノ)ビフェニル、4, 4'-ビス(N, N-ビス(3-メトキシピリジル)アミノ)ビフェニル、4-(N, N-ジピリジルアミノ)-4'-(N, N-ビス(3-メチルピリジルアミノ))ビフェニル、4-(N, N-ジピリジルアミノ)-4'-(N-(3-メチルピリジル)アミノ)ビフェニルなどが例示される。

【0010】本発明に使用の化2で示される化合物の合成法は特に限定されず、例えば、4, 4'-ジヨードビフェニルに、相当するアミンを反応させて合成する等公知の反応を利用することができる。また、これらの化合

物を有機EL素子の正孔輸送材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、昇華精製等の純化をすることが望ましい。

【0011】本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で化2で示される化合物を既知の電荷輸送材料(正孔輸送材料と電子輸送材料の総称)に分散させて用いることも可能である。既知の電荷輸送材料としては特に限定はされないが、例えば、トリフェニルジアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体などを用いることができる。化2で示される化合物と既知の電荷輸送材料の混合比は特に限定されないが、好ましくは重量で既知の電荷輸送性材料100に対して化2で示される化合物が5以上であり、より好ましくは40以上、さらに好ましくは80以上の範囲である。

【0012】また本発明には、化2で示される化合物を、既知の高分子を媒体としてこれに分散した層として用いることも含まれる。高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。なお、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)及びその誘導体などは正孔輸送材料としての作用も有する。

【0013】本発明において発光層として使用する発光材料は特に限定されず、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体、ペリレン誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体など特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0014】さらに、特公平3-71453号公報記載の共役鎖長の短いポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2, 5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン)などの共役系高分子も発光材料として用いることができる。また、本発明においては、化2で示される化合物と上記発光材料との混合物を発光層として用いることもでき、さらにこれらを既知の高分子を媒体としてこれに分散した層として用いることも含まれる。高分子化合物は前述のものを用いることができるが、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。ポリ(N-

ビニルカルバゾール)、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。また、これらの層を一層のみで使用する場合は公知の電子輸送材料を併用することもできる。公知の電子輸送材料としては、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが例示される。

【0015】本発明の有機EL素子の代表的な構造について以下に述べる。素子の構造としては、これまで述べた陽極/正孔輸送層/発光層/陰極(／は層を積層したことを示す)、あるいは陽極/正孔輸送材料・発光材料の混合層/陰極の構造以外に、発光層と陰極との間に公知の電子輸送層を有する組み合わせの構造すなわち陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。また陽極と電荷輸送層との間に導電性高分子層を有する組み合わせの構造をとることもできる、すなわち陽極/導電性高分子/正孔輸送層/発光層/陰極、または陽極/導電性高分子/正孔輸送材料・発光材料の混合層/陰極、もしくは陽極/導電性高分子/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造をとることもできる。

【0016】これらの中で好ましい素子構造は、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造もしくは、陽極/導電性高分子/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極の構造である。

【0017】本発明のEL素子の構造について以下に述べる。一対の電極で透明、または半透明な電極としてはガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に透明または半透明電極を形成する。電極の材料としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法等が用いられる。

【0018】次いで、この電極上に正孔輸送層として本発明における正孔輸送材料の単独層、これと高分子媒体との混合層、あるいは本発明における正孔輸送材料と発光材料および高分子媒体との混合層(この場合は発光層を兼ねる)を形成する。形成方法としては、単独層では粉末状態からの真空蒸着法、あるいは溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法が例示され、高分子媒体との混合層では溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のスピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法を用いることができる。単独層においては、膜厚の微妙な制御を行なうという点では、

真空蒸着法を用いることが好ましい。

【0019】上記正孔輸送層の膜厚としては0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには2nm~200nmの範囲が好ましい。なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30~300℃、好ましくは60~200℃の温度で熱処理することが望ましい。

【0020】なお、上記の正孔輸送層が発光材料を含まない場合にはその上に発光層を形成する。発光層の成膜方法としては、特に限定されず、上記正孔輸送層の単独層と同様な方法を採用することができる。膜厚の微妙な制御を行なうという点では、真空蒸着法を用いることが好ましい。

【0021】発光層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、発光層の膜厚は0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μm、さらに好ましくは5~200nmである。

【0022】次いで、正孔輸送層/発光層の積層上、あるいは電荷輸送材料・発光材料混合層上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Caおよびそれらの合金、Liおよびそれらの合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【0023】

【実施例】以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】実施例1

スパッタリングによって、20nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、正孔輸送層として、4,4'-ビス(N,N-ジピリジルアミノ)ビフェニル(以下BDPAと略記する)を $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空下で、蒸着により60nmの厚みで成膜した。次いで、その上に、発光層として、トリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)を40nm、更に、その上に陰極として、インジウムを600nm蒸着して、有機EL素子を作製した。これらの各層の蒸着は、真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧27Vを印加したところ電流密度44mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度175cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながら、EL発光の変化を観察した。BDPAを用いた素子は100℃を超えた状態においても、輝度の低下はゆるやかなものに抑えられ、発

光し続けた。

#### 【0025】実施例2

スパッタリングによって、40nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、正孔輸送層として、BDPAを $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空下で、蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に、発光層として、Alq<sub>3</sub>を100nm、更に、その上に陰極として、マグネシウム・銀合金を150nm（マグネシウム：銀は重量比で10：1）蒸着して有機EL素子を作製した。これらの各層の蒸着は、真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧33Vを印加したところ電流密度137mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度2000cd/m<sup>2</sup>の緑色のEL発光が観察された。輝度は電流密度に比例していた。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながら、EL発光の変化を観察した。BDPAを用いた素子は100℃を超えた状態においても、輝度の低下はゆるやかなものに抑えられ、発光し続けた。

#### 【0026】比較例1

スパッタリングによって、20nmの厚みでITO膜を

付けたガラス基板に、正孔輸送層として、4,4'-ビス（N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル（TPD）を $3 \times 10^{-6}$ Torrの真空下で、蒸着により50nmの厚みで成膜した。次いで、その上に、発光層として、Alq<sub>3</sub>を80nm、更に、その上に陰極として、インジウムを600nm蒸着して、有機EL素子を作製した。これらの各層の蒸着は、真空を破ることなく減圧下、連続して行った。蒸着のときの真空度はすべて $3 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子を加熱恒温槽に入れ、昇温しながら、EL発光の変化を観察した。TPDを用いた素子は、80℃を超えると急激に輝度が低下し、発光が見られなくなった。

#### 【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機EL素子は、従来のものに比較して熱的安定性が向上し、発光素子の寿命の延長を図ることができ、また、本発明によるEL素子により、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置としての使用が可能となる。